

10/569488  
1AP20 Rec'd PCT/PTO 24 FEB 2006

## 明 細 書

シンチレータ及び放射線検出器並びに放射線検査装置

## 技術分野

- [0001] 本発明は各種放射線検出器のシンチレータ及び放射線検出器並びに放射線検査装置に関する。

## 背景技術

- [0002] 特許文献1:特開平5-87934号公報

- [0003] シンチレータ結晶は、X線や $\gamma$ 線等の種々の放射線検出器として多方面に使用されている。シンチレータ結晶に求められる特性は用途により多少異なるが、一般的に次のようなものが挙げられる。

密度が重いこと。

放射線による蛍光出力が大きいこと。

蛍光の減衰速度が速いこと。

放射線耐性が良いこと。

結晶に潮解性やへき開性が無く、加工しやすいこと。

最近ではこれらを考慮したものとして、減衰速度が速い(20〜60ns)Ce活性体を用いたものが多く使用されている。例えばPET(陽電子放出核種断層撮影装置)などの医療診断装置として $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (GSO)や $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LSO)等が使用されているが、上記の求める特性を満足するとは言い切れず、GSOでは結晶異方性が強いために結晶育成に技術を要しコスト低減の妨げになったり、LSOでは試料による蛍光出力にばらつきがあるなど問題を抱えている。

- [0004] また、Pr, Ce, Fを用いたものとしては特許文献1に $\text{Gd}_2\text{O}_2:\text{Pr, Ce, F}$ からなるシンチレータが知られている。

- [0005] しかし、特許文献1記載のシンチレータにおいても安定した特性(特に蛍光出力)を有するシンチレータは得られていない。

## 発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、蛍光出力が高く、かつ、安定しており、また、結晶育成が比較的容易であるシンチレータを提供することを目的とする。
- [0007] 本発明は、検出感度が高く、かつ、安定している放射線検出器を提供することを目的とする。
- [0008] 本発明は、高解像度の撮影画像を得ることが可能な放射線診断装置を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明は高密度である希土類フッ化物に着目し、その中でも短い減衰速度(50ns以下)の発光が期待される $\text{Ce}^{3+}$ を含む $\text{CeF}_3$ とそれより高密度でかつ $\text{CeF}_3$ と、同じ結晶構造(tysonite型)であるために容易に固溶し結晶育成も容易である $\text{PrF}_3$ とを組み合わせることにより、 $\text{CeF}_3$ より蛍光出力が高くかつ高密度( $\sim 6.28\text{g}/\text{cm}^3$ )で、GSO(56ns)やLSO(47ns)より減衰速度が短く、結晶構造が同じでしかも固溶することにより均一なCe濃度が達成され蛍光出力にばらつきのない安定したシンチレータを見出すに至った。さらに発明者により鋭意研究を行ったところ、母結晶である $\text{PrF}_3$ から $\text{Ce}^{3+}$ へのエネルギー遷移による上記発光出力の増大が引き起こされることを見出した。

具体的に言えば、本発明のシンチレータは、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  ( $0 < x < 0.5$ )の結晶からなることを特徴とする。

- [0010] 特に、 $0.03 < x < 0.2$ が好ましい。
- [0011] 本発明の放射線検出器は、上記シンチレータと光応答手段とを組み合わせることを特徴とする。
- [0012] 本発明の放射線検査装置は、上記放射線検出器を放射線検出器として備えたことを特徴とする。

#### 発明の効果

- [0013] 本発明により、発光強度や減衰速度について性能が高く、具体的に言えば $\text{CeF}_3$ より発光強度が強く高密度で、GSOやLSOよりも減衰速度が短く、しかも結晶育成が比較的容易であるシンチレータを提供することが可能となった。
- [0014] 検出感度が高く、かつ、蛍光出力が安定している放射線検出器を提供することが可

能となった。

- [0015] 高解像度の撮影画像を得ることが可能な放射線検査装置を提供することが可能となった。放射線検査装置としては、例えば、PET(陽電子放出核種断層撮影装置)が好適である。また、PET(陽電子放出核種断層撮影装置)は、2次元型PET、三次元型PET、タイム・オブ・フライト(TOF)型PET、深さ検出(DOI)型PET、もしくはそれらの組み合わせであればより好ましい。さらにPET装置は単体、または、MRI、CT、SPECTのいずれか、もしくは両方との組み合わせであることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

- [0016] [図1]雰囲気制御高周波加熱型マイクロ引き下げ装置の模式図

#### 符号の説明

- [0017] 1 SUSチャンバー  
2 種結晶  
3 ステージ  
4 育成結晶  
5 アフターヒーター  
6 ワークコイル  
7 坩堝  
8 断熱材  
9 排気装置  
10 融液

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0018] (シンチレータ組成:  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ )

シンチレータは、光や放射線に対して紫外、可視域で発光する。

- [0019] 本発明のシンチレータは  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  なる組成を有する結晶からなる。ただし、 $0 < x < 0.5$  である。

- [0020] フッ化プラセオジウムにセリウムをドーブしない場合( $x=0$ の場合)、これにX線照射をすると、 $\text{Pr}^{3+}$ に起因する発光が400nmに見られるが、この減衰速度は約600nsと非常に遅い。ところがセリウムをドーブすると $\text{Pr}^{3+}$ に起因する400nmの発光は減少し

、変わって $\text{Ce}^{3+}$ に起因する発光が290nm付近に現れる。この減衰速度は17〜17.5nsで高エネルギーガンマ線のエネルギー測定等に使われる $\text{CeF}_3$ の27nsより速い。またセリウムの添加濃度を増加していくと290nmの発光強度はさらに増大し、400nmの発光は強度が消滅していく。

[0021] 特に $0.03 < x < 0.2$ の場合、290nmでの発光強度が大きくなり、フッ化物のなかでは発光強度が比較的強い $\text{CeF}_3$ と比較し、同等あるいはそれ以上の発光強度が得られる。

ただ、 $x$ が0.5以上の場合には、290nmでの発光強度が減少する。

[0022] (シンチレータの製造方法)

上記組成のシンチレータ結晶の育成法は、マイクロ引き下げ法や、一般的な結晶育成法であるチョコラルスキー法やブリッジマン法、またはフローティングゾーン法にて育成することが好ましいが特に限定されない。

その中でもマイクロ引き下げ法は、通常の融液成長法と比較し、1桁ないし2桁高い速度で結晶成長が可能である。従って、育成に要する時間が短く、少量の原料により有意な大きさ・品質の単結晶を得ることができる。

[0023] 例えば、 $x$ の制御は、原材料により行うことができる。原材料である $\text{PrF}_3$ と $\text{CeF}_3$ とを所定の $x$ が得られるように計算により求めればよい。所定割合の $\text{PrF}_3$ と $\text{CeF}_3$ とを混合し、坩堝内で熔融すればよい。

従来のシンチレータは主に焼結により製造していたため組成制御が困難であったが、上記結晶育成法によりシンチレータを製造することにより組成が十分に制御された結晶が製造可能となる。

[0024] (放射線検出器)

本発明の放射線検出器は、シンチレータと光応答手段とを組み合わせる。

光応答手段は、シンチレータでの発光を電気信号に変換する。例えば、フォトダイオードなどの光電変換素子を用いればよい。また、光電子増倍素子を設けておいてもよい。

[0025] (放射線検査装置)

放射線検出器を放射線検出器として備えることにより各種分野における放射線の

検出に有効な装置となる。

X線、中性子線、ガンマ線などの各種放射線を被検体に照射し、被検体を透過した放射線の強度分布を放射線検出器により測定して被検体の構造的または組成的情報を二次元画像として得る方法(ラジオグラフィ)が、医療用のX線診断装置や手荷物の危険物検出装置、各種構造物の非破壊検査装置として広く利用できる。

- [0026] 例えばPET(陽電子放出核種断層撮影装置)は、核医学診断で使用されている断層撮影法の一つで、陽電子放出核種で標識した放射性薬剤を被検者に投与し、体内から放出される消滅放射線を体外検出して薬剤の濃度分布を断層像として得るものである。血流量やブドウ糖の代謝活動などの生体機能をリアルタイムで調べることが可能なため、脳の複雑な機能の研究や、がんや痴呆症等の早期発見に有効である。

また、中性子ラジオグラフィは、被検体を透過して減衰した熱中性子線の強度分布を検出することにより、被検体の構造的または組成的情報を二次元画像として得る方法であり、X線や $\gamma$ 線での検査が困難な水素含有化合物や金属と軽元素物質とから成る複合材料の検査に有効であり、プラント機器、航空機や自動車部品等の広い分野において有効な検査法として利用されている。

- [0027] また、X線診断装置(CTスキャナ)は、被検体としての患者の周囲に多数のX線検出器を配置し、これらの検出器で受信した透過X線の信号を計算機で演算処理して断層像として再構成し、CRTなどの表示装置に表示したり、写真として得るものである。このX線診断装置による断層像は、通常のレントゲン写真などと異なり、人体の輪切り像として得られるため、内臓など人体深部の疾患をより高精度に診断することが可能になる。

- [0028] また、核放射線の検出を行う環境測定装置や各種計算機処理ラジオグラフィ分野においても本発明の放射線検出器を適用することができる。

#### 比較例1

- [0029] 本発明の結晶体 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ において、 $x=0.01$ のものをフッ化物マイクロPD法にて育成した。原料は高純度 $\text{PrF}_3$ 及び $\text{CeF}_3$ を秤量混合し、るつぼ底部に細孔を設けた高純度白金るつぼに充填した。図1に示すように、種、ステージ、アフターヒーター

、断熱材、及び原料充填済みのるつぼをセッティングし、油回転ポンプ及び油拡散ポンプにて $1 \times 10^{-3}$  Pa程度まで真空排気しながら700℃まで加熱する。その後、チャンバー内をArガスにより置換。さらに高周波コイルにて1450℃程度に加熱し、試料を熔融する。るつぼ底部をCCDカメラでモニターし、るつぼ底部細孔より現れた融液に対して種結晶を付着し、0.05–0.5mm/minで引き下げながら固化させた。その結果、φ3mm、長さ50mmの緑色透明な結晶が得られた。得られた結晶を室温にてX線を照射したところ、290nmに強い発光が観察され、400nmにも観察された。

### 実施例 1

[0030] 本発明の結晶体 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ において、 $x=0.03$ のものをフッ化物マイクロPD法にて育成した。比較例1と同様に結晶育成を行い、長さ50mmの緑色透明な結晶を得た。得られた結晶を室温にてX線を照射したところ、290nmに強い発光が観察され、これは実施例1の場合よりも強かった。また400nmにも観察されたが実施例1よりも小さかった。これより、セリウムの添加濃度を上昇させたときの影響が観察された。また、290nmにおける発光について、紫外線励起による減衰時間を測定したところ17–17.5nsであった。また、X線励起による減衰時間を測定したところ20.5nsであった。

### 実施例 2

[0031] 本例においては、 $x$ をさらに、0、0.001、0.01、0.03、0.06、0.1、0.2の範囲で変化させた。比較例1と同様に結晶育成を行い、長さ20–50mmの緑色透明な結晶を得た。

以上の発光データを表1に示した。

[表1]

X ( $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ において)	290nm ( $\text{Ce}^{3+}$ に起因)の 発光強度※ <sup>1</sup>	400nm ( $\text{Pr}^{3+}$ に起因)の 発光強度※ <sup>2</sup>
0	0	100
0.001	10	90
0.01	50	30
0.03	70	15
0.06	100	0
0.1	120	0
0.2	100	0
0.5	20	0
0.6	5	0

※ 1  $\text{CeF}_3$ を100として

※ 2  $\text{PrF}_3$ を100として

### 実施例 3

[0032] 本例においては、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ において、 $x=0.1$ のものをチョコラルスキー法にて育成した。原料は高純度 $\text{PrF}_3$ 及び $\text{CeF}_3$ を秤量混合し、カーボンるつぽに充填した。これを育成炉内に設置し、油回転ポンプ及び油拡散ポンプにて $1 \times 10^{-3}$ Pa程度まで真空排気しながら700℃まで加熱する。その後、チャンバー内をArガスにより置換。さらに高周波コイルにて1450℃程度に加熱し、試料を溶融する。温度が安定したところで種結晶を接触させ、引き上げ速度を1mm/hで回転数10–20rpmにて結晶を育成し、直径50mm、長さ150mm程度のクラックのない緑色透明な結晶を得た。得られた結晶を室温にてX線を照射したところ、290nmに強い発光が観察され、実施例2と同様の結果を得た。

[0033] これより、本発明の $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  ( $0 < x < 0.5$ )は、 $\text{CeF}_3$  ( $6.16\text{g}/\text{cm}^3$ )より高密度で発光強度も同程度以上を示し、蛍光寿命もCeを用いたGSO (56ns)、LSO (47ns)よりも早く、優れたシンチレータ特性を示すことがわかる。

## 産業上の利用可能性

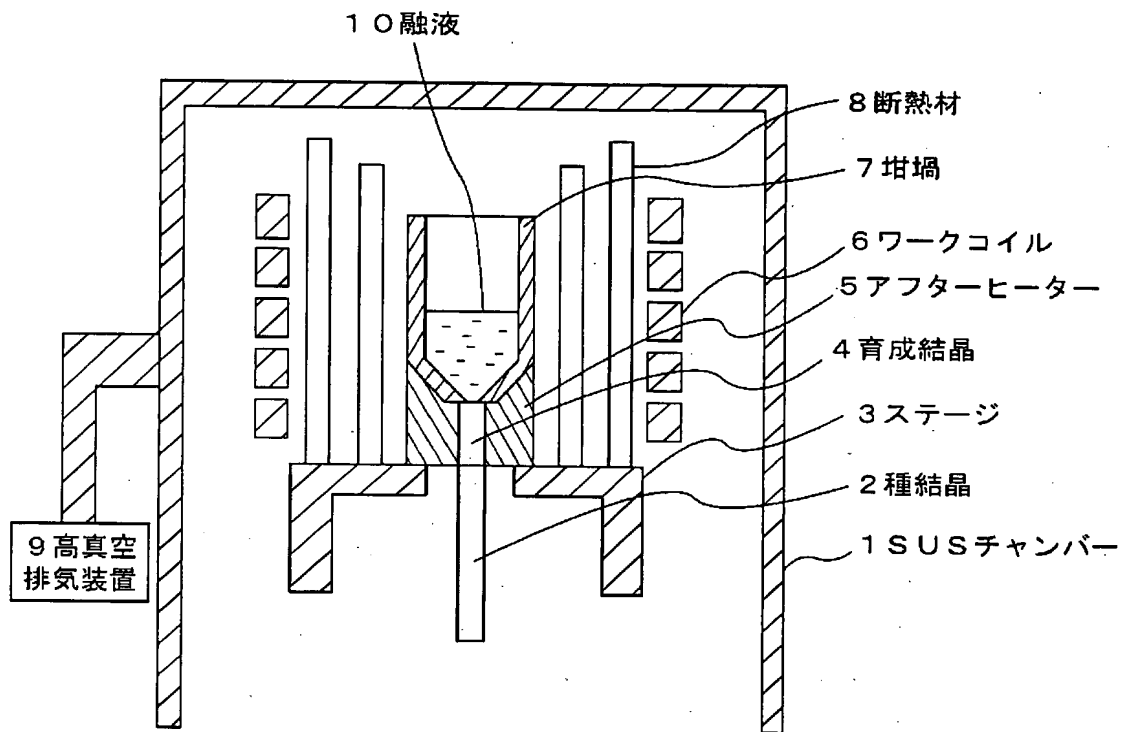
- [0034] 本発明により、発光強度や減衰速度について性能が高く、具体的に言えば $\text{CeF}_3$ より発光強度が強く高密度で、GSOやLSOよりも減衰速度が短く、しかも結晶育成が比較的容易であるシンチレータを提供することが可能となった。
- [0035] 検出感度が高く、かつ、蛍光出力が安定している放射線検出器を提供することが可能となった。
- [0036] 高解像度の撮影画像を得ることが可能な放射線検査装置を提供することが可能となった。放射線検査装置としては、例えば、PET(陽電子放出核種断層撮影装置)が好適である。また、PET(陽電子放出核種断層撮影装置)は、2次元型PET、三次元型PET、タイム・オフ・フライト(TOF)型PET、深さ検出(DOI)型PET、もしくはそれらの組み合わせであればより好ましい。さらにPET装置は単体、または、MRI、CT、SPECTのいずれか、もしくは両方との組み合わせであることが好ましい。



## 請求の範囲

- [1]  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  ( $0 < x < 0.5$ ) の結晶からなることを特徴とするシンチレータ。
- [2]  $0.03 < x < 0.2$  であることを特徴とする請求項1記載のシンチレータ。
- [3] 前記結晶はマイクロ引き下げ法、チョコラルスキー法、フローティングゾーン法又はブリッジマン法により育成されたものであることを特徴とする請求項1又は2記載のシンチレータ。
- [4] 請求項1〜3のいずれか1項記載のシンチレータと光応答手段とを組み合わせることを特徴とする放射線検出器。
- [5] 請求項4記載の放射線検出器を放射線検出器として備えたことを特徴とする放射線検査装置。
- [6] 前記放射線検査装置はX線CTスキャンであることを特徴とする請求項5記載の放射線検査装置。
- [7] 前記放射線検査装置は、PET(陽電子放出核種断層撮影装置)であることを特徴とする請求項5記載の放射線検査装置。
- [8] 前記PET(陽電子放出核種断層撮影装置)は、2次元型PET、三次元型PET、タイム・オブ・フライト(TOF)型PET、深さ検出(DOI)型PET、もしくはそれらの組み合わせ型であることを特徴とする請求項5記載の放射線検査装置。
- [9] 前記放射線検査装置は単体、または、MRI、CT、SPECTのいずれか、もしくは両方との組み合わせ型であることを特徴とする請求項5記載の放射線検査装置。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012189

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G01T1/202, C09K11/00, C09K11/85, G01T1/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G01T1/202, C09K11/00, C09K11/85, G01T1/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1992	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1992	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST(JOIS), CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-9688 A (Toshiba Corp.), 14 January, 1992 (14.01.92), (Family: none)	1-9
A	JP 2003-107160 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), (Family: none)	1-9
A	JP 2002-350597 A (Konica Corp.), 04 December, 2002 (04.12.02), (Family: none)	1-9
A	JP 5-87934 A (Hitachi Metals, Ltd.), 09 April, 1993 (09.04.93), (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 October, 2004 (05.10.04)Date of mailing of the international search report  
02 November, 2004 (02.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012189

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Tomohiko SATONAGA et al., "Micro Hikisageho ni yoru AE(=Ca, Ba)F <sub>2</sub> Oyobi RE(=Pr, Ce)F <sub>3</sub> Kessho no Ikusei", Jinko Kessho Toronkai Koen Yoshishu, 04 November, 2003 (04.11.03), Vol.48, pages 35 to 36	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> G01T1/202, C09K11/00, C09K11/85, G01T1/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> G01T1/202, C09K11/00, C09K11/85, G01T1/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1940-1992年 日本国公開実用新案公報 1971-1992年 日本国登録実用新案公報 1994-1996年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JICST (JOIS), CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-9688 A (株式会社 東芝) 1992.01.14 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-107160 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.04.09 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-350597 A (コニカ株式会社) 2002.12.04 (ファミリーなし)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
05.10.2004	02.11.2004	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 V 9051
日本国特許庁 (ISA/JP)	田村 聖子	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3483
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 5-87934 A (日立金属株式会社) 1993. 04. 09 (ファミリーなし)	1-9
P X	里永知彦 外3名, マイクロ引き下げ法によるAE(=Ca, Ba)F <sub>2</sub> 及びRE(=Pr, Ce)F <sub>3</sub> 結晶の育成, 人工結晶討論会講演要旨集, 2003. 11. 04, 第48巻, P. 35-36	1-9